

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Ásványok és szervesetlen kristályok szerkezetvizsgálata

Cora Ildikó

Témavezető: *Dr. Dódony István, egyetemi tanár, D.Sc.*



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Földtudományi Doktori Iskola Földtan-Geofizika Program

Doktori Iskola vezetője: *Dr. Nemes-Nagy József, egyetemi tanár, D.Sc.*
Doktori Program vezetője: *Dr. Mindszenty Andrea, egyetemi tanár, D.Sc.*

2013

Bevezetés, célkitűzés

Technikai alapú világunkban meghatározó szerepe van az anyagismeretnek. A gyártott és alkalmazott anyagok tulajdonságainak tervezhetőségét, minőségbiztosításukat csak atomi szintig terjedő ismeretük teszi lehetővé.

Anyagismeretünk szintjét meghatározzák az alkalmazott vizsgálati eszközök és módszerek. Ezen a téren – Laue (1912 - első röntgendiffrakciós kísérlet) korszakas munkájától számítva – robbanásszerű fejlődés zajlik. Az egykristály-röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás a mai napig vezető technika a szerkezeti krisztallográfiában, alkalmazásának elsősorban az egykristályok mérete szab határt. A mára jelentőssé vált „nanotechnológiára” való igény hívta életre az új – zömmel elektronsugaras – technikákat. Szubmikrométeres, nanoméretű anyagok szerkezetmeghatározásához a technikai/műszeres háttér kialakítása az utóbbi évek komoly kihívása volt, és a transzmissziós elektronmikroszkópia mindebben élenjárónak bizonyult.

A transzmissziós elektronmikroszkópia két, egymást kiegészítő területen jelentősen fejlődött, melyek a 1) képalkotás és 2) a diffrakció. A képalkotás és a diffrakció egymást kiegészítő technikák, melyek kombinációja igen hatékonyan alkalmazható szerkezetvizsgálatban.

1) Téremissziós elektronágyúval, a kondenzorlencse szférikus aberrációjának (C_s) korrekciójával, pásztázó transzmissziós leképezési módban már 1 \AA alatti pontfelbontás érhető el, azaz az egyedi atomok leképezhetők. Hozzánk legközelebb ilyen eszközök Kassán és Grazban működnek.

2) Az elektrondiffrakció velejárója – vastag mintáknál - a dinamikus (többszörös) szórás. Precessziós technikával (Vincent és Midgley, 1994; ld. a dolgozat 1.10. fejezetét) a többszörös szórás jelentősen redukálható, így a mért intenzitások és a számított amplitúdók közvetlenül felhasználhatók és alkalmasak szerkezetmeghatározásra. Így kinyílt előttünk a kapu a szubmikrométeres egykristályok szerkezetmeghatározására. Az elektrondiffrakció előnye a „hagyományos” képalkotási módhoz képest, hogy jóval nagyobb felbontás érhető el vele és az objektív lencse aberrációi döntően nem befolyásolják a diffrakciós kép minőségét (fölbontás, intenzitás).

A diffrakciós szerkezetmeghatározásban a kristály vizsgált térfogatára átlagolt, háromdimenziós reciprokrácsot mérhetünk, és abból számolhatjuk ki az átlagolt

háromdimenziós kristályrácsot. Azaz a periodikus tulajdonságokat tudjuk vizsgálni. A szerkezet meghatározásnak nem - és jelen dolgozatnak sem - célja a „lokális” tulajdonságok (pl. kristályhibák) vizsgálata. Dolgozatomban különböző szervesetlen kristályok és ásványok (egykristály) szerkezetét vizsgáltam, ill. határoztam meg.

Az első és második fejezetek témája az egykristály-diffrakciós adatokon alapuló szerkezetmeghatározás. A kapcsolódó témaköröket a következő koncepciók alapján tárgyalom: milyen adatok kellenek a szerkezetmeghatározáshoz?; hogyan mérem azokat?; hogyan határozom meg és finomítom a szerkezetet? Kidolgozásuk időrendi sorrendjében tárgyalom az alábbi témaköröket:

- 1) a szerkezetmeghatározás alapadata az amplitúdó/intenzitás (definíciók, korrekciók, skálázás, normalizálás);
- 2) szerkezetmeghatározásban használt direkt módszerek alapjai és a *charge flipping* módszer;
- 3) dinamikus szórás; precessziós elektrondiffrakció; diffrakciós tomográfia.

A harmadik fejezetben a Patterson által 1934-ben leírt módszert alkalmaztam szerkezetvizsgálatra. Különböző csillám politípeket és polimorfokat vizsgáltam Patterson-térképeik kiszámításával.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az egykristály-szerkezetmeghatározás mai napig hagyományos és egyeduralkodó módszere az egykristály-röntgendiffrakció. A mežicai hemimorf wulfenit, az alumínium-di és -dodekaborid szerkezetét egykristály-röntgendiffrakciós módszerrel határoztam meg. A mérések Magyarországon az MTA Természettudományi Kutatóközpont Szerves Kémiai Intézetének Egykristály Röntgen Laboratóriumában készültek Dr. Czugler Mátyás segítségével és közreműködésével.

A konvencionális elektrondiffrakció szerkezetmeghatározásban való alkalmazhatóságát (általában) jelentősen korlátozza az elektronok többszörös szórása, így a mért intenzitások nem lesznek arányosak a stuktúrfaktor négyzetével. A többszörös szórásból adódó probléma kiküszöbölésére dolgozta ki Vincent és Midgley (Bristol, UK, 1994) a *precessziós elektrondiffrakciós* technikát. A módszer a Buerger-féle precessziós röntgendiffrakciós technikával azonos elv szerint működik, csak itt a kristály helyett az elektronsugarat precesszáljuk. A módszer gyakorlati alkalmazására (azaz TEM-ben való kiépítésére) majd egy évtized után került sor egyszerre több helyen: az Oslo Egyetemen

(Gjønnes *et al.*, 1998; Berg *et al.*, 1998), Bolognában (Gemmi *et al.*, 2000; Gemmi *et al.*, 2003) és a Northwestern Egyetemen („L. Marks Group”, Own, 2005). A precessziós technika (hardver és szoftver) kommercializálását a NanoMEGAS cég indította el 2004 után Spinning Star, majd Digistar néven.

A sugár kis nyílásszögű ($0-3^\circ$) – csúcsával a vizsgált területet érő – kúpfelület mentén ~ 100 Hz-cel precesszáljuk, mely kúpnek a tengelye megegyezik a mikroszkóp optikai tengelyével. Döntött sugárral a lehetséges többszörös szórási vektorok száma jelentősen lecsökken, egyszerre mindig csak kevés reflexió lesz diffrakciós helyzetben. Az így elkészített diffrakciós képen (kvázi)kinematikus intenzitásokat mérhetünk, melyek alkalmasak szerkezetmeghatározáshoz. Laue-orientációkban a legnagyobb a többszörös szórás valószínűsége (lehetséges többszörös szórási utak száma nagyobb). Így érdemes nem zónatengely felőli, hanem tetszőleges orientációban készíteni PED felvételeket (részleteiben ld. 1.10-1.14. fejezetek).

A precessziós elektrondiffrakciós adatok alkalmasak szerkezetmeghatározásra, melyre számos példát találhatunk a szakirodalomban. Ehhez háromdimenziós intenzitás-adatkészlet szükséges, melyet a diffrakciós tomográfiával tudunk kimérni. Tetszőleges (nem zóna-) tengely körüli döntési sorozattal a reciproktér egy hányada leképezhető, és rekonstruálható (diffrakciós tomográfia). E technikával az egykristály-röntgendiffrakcióra méretükből adódóan alkalmatlan egykristályok kiválóan vizsgálhatók, szerkezetük meghatározható.

A dolgozat tézisei és következtetései

Dolgozatomban különböző szervesetlen kristályok és ásványok (egy kristály) szerkezetét vizsgáltam, illetve határoztam meg.

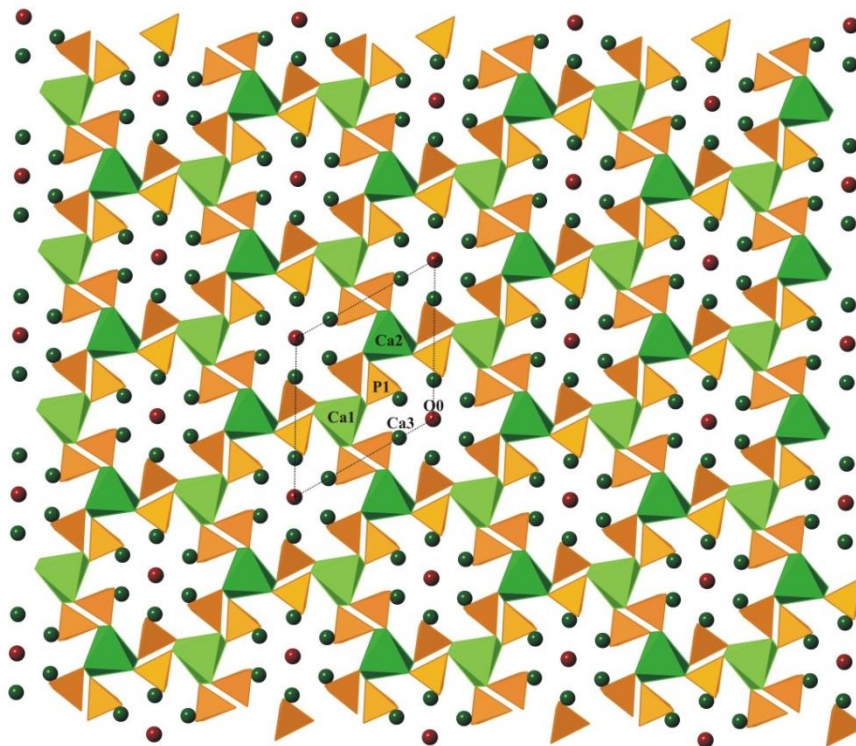
Egykristály röntgendiffrakciós technikával vizsgált kristályok.

1. A **mežicai**, hemimorf megjelenésű **wulfenit** I-4 tércsoportú. Hemimorf habitusának szerkezeti oka, hogy az elemi cellában lévő 2-2 Pb, valamint Mo pozíciók nem identikusak, betöltöttségükben különböznek.
2. Sikeresen határoztam meg az Orbán Richárd által szintetizált **AlB₂** valamint **γ-AlB₁₂** kristályok szerkezetét.

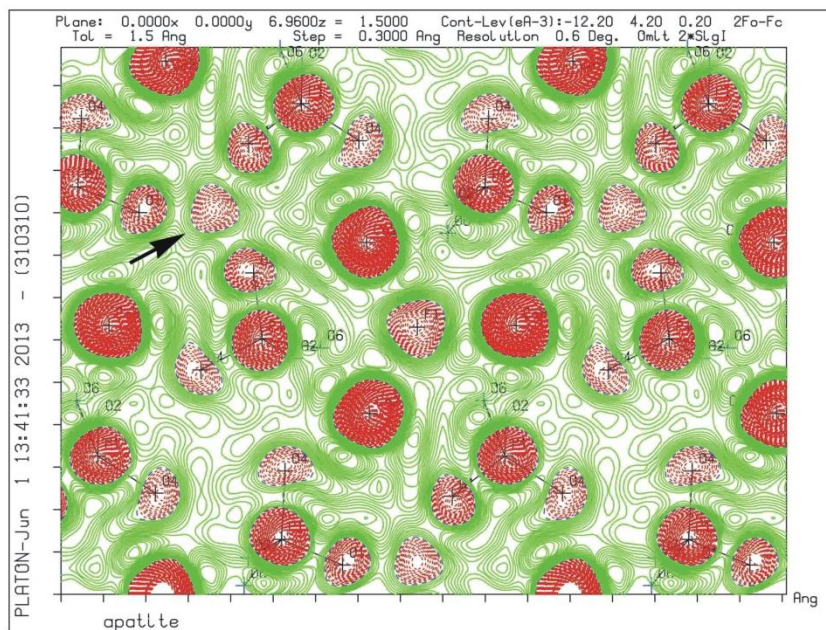
Tomográfiával kombinált precessziós elektrondiffrakciós technikával vizsgált kristályok:

3. Meghatároztam és finomítottam egy szubmikrométeres szemcseméretű **mádi kaolinit** egykristály szerkezetét.
4. Az **erdősmecskei apatit** szerkezetét sikeresen határoztam meg. Azonosított tércsoportja: $P6_3$. Az apatitban lévő kis mennyiségű CO_3^{2-} ion 2 lehetséges helyen fordulhat elő a kristályrácsban. A planáris karbonát csoport síkja mindkét esetben párhuzamos a (001) síkkal.
5. Az **úrkúti szeladonit/glaukonit** szerkezetére 2 lehetséges szerkezeti modellt találtam, melyek közül a nem csillám alapszerkezetű modellt valószínűsítjük, mely alátámaszthatja Edelman és Favejee (1940) valamint Dódonny *et al.* (2013) szmektitre vonatkozó állításait, miszerint ezen ásványok T rétege tridimit-cristobalit-szerű.
6. Kísérleti mért intenzitásokból, vetített töltéssűrűség (PCD) képekből valamint szerkezeti adatokból Patterson-térképek számítására írtam programot Wolfram Mathematica programcsomagban, amit a mindenki által elérhető Python programnyelvre is lefordítottam.
7. Egy ún. TMM nevű csillám mért intenzitás adataiból, valamint a rekonstruált szerkezetéből számolt vetített töltéssűrűség képéből számoltam Patterson-térképeket, melyek jó egyezést mutattak. Ez alátámasztja a szerkezeti modell jóságát.
8. Adott szempontok alapján választott különböző **csillám politípek** Patterson-térképeit számoltam ki, melyek alapján elkülöníthetők a politípek.

9. 6 különböző 1 rétegű dioktaédres **csillám polimorf szerkezetet** hasonlítottam össze számolt diffrakciós és Patterson-térképeik alapján.



Az erdősmeckeai apatit szerkezeti ábrája [001] vetületben.



Az erdősmeckeai apatit finomított szerkezetéből számított különbségi térkép $z=0.216$ metszete. A nyíllal jelölt helyen található az egyik lehetséges c pozíció.

Hivatkozott irodalomjegyzék

- Berg, B.S., Hansen, V., Midgley, P.A., Gjønnes, J. (1998): Measurement of three-dimensional intensity data in electron diffraction by the precession technique. *Ultramicroscopy* **74**, 147–157.
- Dódon, I., Németh, T., Kovács Kis, V. (2013): Silica/smectite association in chloropal, kézirat
- Edelman, C.H., Favejee, J.Ch.L. (1940): On the crystal structure of montmorillonite anhalloysite. *Z. Kristallogr.* **102**, 417–431.
- Gemmi, M., Righi, L., Calestani, G., Migliori, A., Speghini, A., Santarosa M., Bettinelli M. (2000): Structure determination of φ -Bi₈Pb₅O₁₇ by electron and powder X-ray diffraction. *Ultramicroscopy* **84**, 133–142.
- Gemmi, M., Zou, X., Hovmöller, S., Migliori, A., Vennström, M., Anderson Y. (2003): Structure of Ti₂P solved by three-dimensional electron diffraction data collected with the precession technique and high-resolution electron microscopy. *Acta Cryst.* **A59**, 117–126.
- Gjønnes, J., Hansen, V., Berg, B.S., Runde, P., Cheng, Y.F., Gjønnes, K., Dorset, D.L., Gilmore, C.J. (1998): Structure model for the phase Al_mFe derived from three-dimensional electron diffraction intensity data collected by a precession technique. Comparison with convergent-beam diffraction. *Acta Cryst.* **A54**, 306–319.
- Own, C. S. (2005): System Design and Verification of the Precession Electron Diffraction Technique. *Ph.D. thesis*, Northwestern University, <http://www.numis.northwestern.edu/Research/Current/precession.shtml>
- Patterson, A.L. (1935): A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Z. Kristallogr.* **90**, 517–542.
- Vincent, R. and Midgley, P.A. (1994): Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy* **53**, 271–282.

A szerző a disszertáció témájában eddig megjelent közlemények listája

Publikáció:

- Cora, I., Czugler, M., Dódony, I., Recnik, A. (2011): On the symmetry of wulfenite ($\text{Pb}[\text{MoO}_4]$) from Mezica (Slovenia). *Acta Cryst.* **C67**, i33-i35.,
valamint *Absolute structure special issue, Acta Cryst. C*, 2012. december (*open access*)
- Cora, I., Dódony, I. Pekker, P. (2013): Electron crystallographic study of a kaolinite single crystal. *Applied Clay Science* (elbírálás alatt)
- Tóth, E., Weiszbürg, T.G., Jeffries, T., Williams, C.T., Bartha, A. Bertalan, É., Cora, I. (2010): Submicroscopic accessory minerals overprinting clay mineral REE patterns (celadonite–glauconite group examples). *Chemical Geology* **269**, 312–328.

Nemzetközi konferenciákon bemutatott előadások:

- Cora, I., Dódony, I., Pekker, P. (2013): Electron crystallographic study of clay minerals. *2nd International Conference Clays, Clay Minerals and Layered Materials*, Szentpétervár
- Dódony, I., Cora, I., Pekker, P. (2012): Why do we need Electron crystallography? Case Studies. *6th Mid European Clay Conference*, Průhonice

Nemzetközi konferenciákon bemutatott poszterek:

- Dódony, I., Pekker, P., Cora, I. (2011): Structural study of a kaolinite single-crystal using PED and diffraction tomography. *Electron Crystallography, 43rd Crystallographic Course, Erice*, Programme, Lecture Notes, p. 381.
- Cora, I., Dódony, I. (2010): Application of Patterson- method in electron crystallography. *20th General Meeting of the International Mineralogical Association,, Budapest, Programme*, p. 110.
- Orbán, R., Cora, I., Dódony, I., Pekker, P., Czugler, M. (2012): Preparation and characterization of an aluminum/aluminum diboride composite. *ECCM15 – 15th European conference on Composite Materials*, Velence

Hazai konferenciákon bemutatott előadások:

- Orbán, R., Cora, I., Dódony, I., Pekker, P., Czugler, M. (2012): Structural study of high-temperature solution grown di- and dodecaborides (AlB_2 , $\alpha\text{-AlB}_{12}$ and $\gamma\text{-AlB}_{12}$). *Magyar Mikroszkópos Társaság 2012. évi konferenciája*, Siófok
- Dódony I., Pekker P., Cora I. (2011): Structural study of a kaolinite single-crystal using PED and diffraction tomography, *Magyar Mikroszkópos Társaság 2011. évi konferenciája*, Siófok
- Cora I., Dódony I., Czugler M., A. Rečnik (2011): A mežicai wulfenit szimmetriájáról, 6. *Téli Ásványtudományi Iskola*, Balatonfüred
- Dódony I., Pekker P., Menyhárt A., Cora I. (2010): Újabb részletek a zempléni allevardit és illit ismeretéhez, *MTA Nemező Ernő professzor születésének 90. évfordulójának alkalmából rendezett előadóülés*
- Cora I., Dódony I. (2010): Patterson módszer alkalmazása elektronkristallográfiában, *Magyar Mikroszkópos Társaság 2010. évi konferenciája*, Siófok
- Dódony I., Cora I. (2010): Elektronkristallográfia, 5. *Téli Ásványtudományi Iskola*, Balatonfüred